

MICROPOROUS POLYOLEFIN FILM AND PRODUCTION THEREOF

Patent Number: JP7188440

Publication date: 1995-07-25

Inventor(s): TAKITA KOTARO; others: 01

Applicant(s): TONEN CHEM CORP

Requested Patent: JP7188440

Application Number: JP19930348685 19931227

Priority Number(s):

IPC Classification: C08J9/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a film excellent in not only breaking strength but piercing resistance.

CONSTITUTION: This film comprises a polyolefin composition 1wt.% or more of which is accounted for by a component having a weight-average mol.wt. of 7×10^5 or higher and which has a weight-average mol.wt./number-average mol.wt. ratio of 10-300. The degree of orientation in the film varies across the thickness.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-188440

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 J 9/00
// C 0 8 L 23:02

識別記号 庁内整理番号
C E S A 9268-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-348685

(22) 出願日 平成5年(1993)12月27日

(71) 出願人 000221627

東燃化学株式会社

東京都中央区築地4丁目1番1号

(72) 発明者 滝田 耕太郎

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東
燃化学株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 河野 公一

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東
燃化学株式会社技術開発センター内

(74) 代理人 弁理士 高石 橋馬

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 破断強度のみならず、突刺強度にも優れたポ
リオレフィン微多孔膜及びそれを製造する方法を提供す
る。

【構成】 重量平均分子量が 7×10^5 以上の成分を1重
量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が10~
300 のポリオレフィン組成物からなり、膜厚方向に配向
度が変化しているポリオレフィン微多孔膜である。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が 7×10^5 以上の成分を1重量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が10~300のポリオレフィン組成物からなり、膜厚方向に配向度が変化していることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項2】 重量平均分子量が 7×10^5 以上の成分を1重量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が10~300のポリオレフィン組成物をダイより押出し、冷却してゲル状シートを形成した後、前記ゲル状シートを膜厚方向に温度分布が生じるように加熱し、又は加熱しながら延伸することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、超高分子量成分を含有するポリオレフィン組成物からなる微多孔膜及びそれを製造する方法に関し、特に突刺強度に優れたポリオレフィン微多孔膜及びそれを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透過膜、限外滲過膜、精密滲過膜等の各種用途に用いられている。

【0003】 従来、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、例えば異種ポリマー等の微粉体からなる孔形成剤をポリオレフィンに混合してミクロ分散させた後、孔形成剤を抽出する混合抽出法、ポリオレフィン相を溶媒でミクロ相分離することにより多孔構造とする相分離法、異種固体がミクロ分散しているポリオレフィン成形体に延伸などの歪を与えることにより、異種固体間を界面破壊して空孔を生じさせて多孔化する延伸法などが用いられている。しかし、これら的方法では通常分子量が50万未満程度のポリオレフィンが用いられるため、延伸による薄膜化及び高強度化には限界があった。

【0004】 最近、高強度及び高弾性のフィルムに成形し得る超高分子量ポリオレフィンが開発され、これによる高強度の微多孔膜の製造が種々提案された。例えば特開昭58-5228号は、超高分子量ポリオレフィンを不揮発性溶媒に溶解し、この溶液からゲル状の繊維またはフィルムなどを成形し、この溶媒を含むゲル状フィルムを揮発性溶剤で抽出処理した後、加熱延伸する方法を開示している。しかしながら、不揮発性溶媒で高度に膨潤した多孔性組織を有するゲル状フィルムは、2方向に延伸しようとしても、高配向の延伸ができず、網状組織の拡大により破断し易く、得られるフィルムは強度が小さく、また形成される孔径分布が大きくなるという欠点があった。一方不揮発性溶媒を揮発性溶剤で抽出した後に乾燥したゲル状フィルムは、網状組織が収縮緻密化するが、揮発性溶剤の不均一な蒸発によりフィルム原反にそりが

発生し易く、また収縮緻密化により、高倍率の延伸ができないという欠点があった。

【0005】 これに対し、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シート中の溶媒量を脱溶媒処理により調整し、加熱延伸した後残留溶媒を除去することにより、超高分子量ポリオレフィン(ポリエチレン)の微多孔膜を製造する方法が種々提案されている。

【0006】 特開昭60-242035号は、重量平均分子量が 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状のシートを成形し、前記ゲル状シートの溶媒量を10~80重量%に脱溶媒処理し、次いで加熱延伸した後残留溶媒を除去することにより、厚さが $10 \mu\text{m}$ 以下、破断強度が 200 kg/cm^2 以上、空孔率が30%以上である超高分子量ポリエチレンの微多孔膜を製造する方法を開示している。

【0007】 特開昭61-195132号は、重量平均分子量が 5×10^5 以上の α -オレフィンの重合体の溶液からゲル状物を形成し、前記ゲル状成形物をそれに含まれる溶媒の少なくとも10重量%を除去して前記ゲル状成形物に含まれる前記 α -オレフィン重合体が10~90重量%になるようにした後、前記 α -オレフィン重合体の融点+10℃以下の温度で延伸し、得られた延伸成形物に含まれる残存溶媒を除去することを特徴とする微多孔膜の製造方法を開示している。

【0008】 また特開昭61-195133号は、重量平均分子量が 5×10^5 以上の α -オレフィン重合体からなり、0.001~ $1 \mu\text{m}$ の平均孔径及び30~90%の空孔率を有し、1軸方向に2倍以上、面倍率で20倍以上延伸してなることを特徴とする微多孔膜を開示している。

【0009】 特開昭63-39602号は、重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレン溶液からゲル状成形物を成形し、前記ゲル状成形物中の溶媒量を80重量%超で95重量%以下の範囲とし、次いで120℃以下の温度で1軸方向に2倍以上、面倍率で10倍以上延伸した後、残存溶媒を除去することにより、 $100 \text{ リットル/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 以上の純水透過速度と、50%以上の γ -グロブリンに対する阻止率を有するポリエチレン微多孔膜を製造する方法を開示している。このポリエチレン微多孔膜は、通水性に優れ、かつ蛋白質溶液等の分離に適した微細孔径を有するものである。

【0010】 さらに特開昭63-273651号は、重量平均分子量が 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンの溶液を調製し、前記溶液をゲル化温度以下に急冷しながら、ダイスより押し出してゲル状成形物中の前記超高分子量ポリオレフィンの含有量を10~90重量%にし、前記超高分子量ポリオレフィンの融点+10℃以下の温度で延伸し、かかる後残存溶媒を除去することを特徴とする方法を開示している。この方法は、微多孔膜を $10 \mu\text{m}$ より厚

(3)

く製造することができるため、高い破断強度と、耐圧性を要する用途等に好適な微多孔膜を得ることができる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】以上の方においては、予備加熱や延伸時の加熱を、ポリオレフィン成形物に温度分布が生じないように行うため、得られる微多孔膜の膜厚方向の配向度はいずれも一定であった。しかしながら、このようなポリオレフィン微多孔膜は必ずしも十分な突刺強度を有しないため、食品醸酵、医療、電子などの分野で工業的に利用するには、さらに突刺強度に優れたものが望まれている。

【0012】したがって、本発明の目的は、破断強度のみならず、突刺強度にも優れたポリオレフィン微多孔膜及びそれを製造する方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み銳意研究の結果、本発明者らは、超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い（重量平均分子量／数平均分子量が大きい）ポリオレフィン組成物からなるゲル状シートを、膜厚方向に温度分布が生じるように加熱して延伸すれば、膜厚方向に配向度が変化しているポリオレフィン微多孔膜が得られ、かかるポリオレフィン微多孔膜は破断強度のみならず、突刺強度にも優れていることを見出し、本発明に想到した。

【0014】すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量が 7×10^5 以上の成分を1重量%以上含有し、重量平均分子量／数平均分子量が10～300のポリオレフィン組成物からなり、膜厚方向に配向度が変化していることを特徴とする。

【0015】また、かかるポリオレフィン微多孔膜を製造する本発明の方法は、重量平均分子量が 7×10^5 以上の成分を1重量%以上含有し、重量平均分子量／数平均分子量が10～300のポリオレフィン組成物をダイより押し出し、冷却してゲル状シートを形成した後、前記ゲル状シートを膜厚方向に温度分布が生じるように加熱し、又は加熱しながら延伸することを特徴とする。

【0016】本発明を以下詳細に説明する。

〔1〕ポリオレフィン組成物

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量が 7×10^5 以上の成分を1重量%以上含有するポリオレフィン組成物からなる。

【0017】ポリオレフィン組成物中に含有される重量平均分子量が 7×10^5 以上の成分が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いが不十分となるので、強度を十分に向上させるのが困難となる。一方、超高分子量成分の含有率の上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化の達成及び延伸が困難となるため好ましくない。なお、上記ポリオレフィン組成物は重量平均分子量が 1×10^3 以下の成分を実

質的に含有しないのが好ましい。

【0018】また、上記ポリオレフィン組成物の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は5～300、特に5～50であるのが好ましい。分子量分布が300を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起こり膜全体の強度が低下するため好ましくない。

【0019】上記超高分子量ポリオレフィン以外のポリオレフィン成分としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうちではポリプロピレン、ポリエチレン（特に高密度ポリエチレン）及びこれらの組成物等が好ましい。このようなポリオレフィン成分は、下限として 1×10^4 以上の重量平均分子量を有するのが好ましい。重量平均分子量が 1×10^4 未満のポリオレフィンを用いると、延伸時に破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。したがって重量平均分子量が 1×10^4 以上 7×10^5 未満のポリオレフィンを超高分子量ポリオレフィンに配合するのが好ましい。

【0020】このポリオレフィン組成物は、上記重量平均分子量及び分子量分布を有していれば、リアクターブレンドによるもの（多段重合ポリオレフィン）であっても、2種以上のポリオレフィンによる組成物であってもよい。なお、リアクターブレンドの場合、例えば重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量成分を1重量%以上含有し、かつ分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が5～300となるように、多段重合することにより製造することができる。多段重合法としては、二段重合により、高分子量部分と低分子量部分とを製造する方法を採用するのが好ましい。

【0021】なお、上述したような超高分子量成分を含有するポリオレフィン組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材、抗菌剤、脱臭剤、遠赤外線放射剤などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0022】〔2〕ポリオレフィン微多孔膜

上述したようなポリオレフィン組成物からなる本発明のポリオレフィン微多孔膜は、膜厚方向に配向度が変化していることを特徴とする。その形態としては、(a) 微多孔膜の両面部分の配向度が小さく、内部の配向度が大きいもの、(b) 微多孔膜の両面部分の配向度が大きく、内部の配向度が小さいもの、及び(c) 微多孔膜の片面部分の配向度が大きく、その反対側の配向度が減少しているものが挙げられる。

【0023】ここで、配向度は複屈折率（ Δn ）で表し、ポリオレフィン微多孔膜における最大の配向度と最小の配向度との差は（ Δn の差） $0.0058 \sim 0.0001$ であるのが好ましく、特に $0.0050 \sim 0.0002$ であるのが好まし

(4)

い。このように膜厚方向に配向度が変化していることにより、破断強度のみならず、突刺強度にも優れた微多孔膜となる。

【0024】また、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、空孔率が35～95%であるのが好ましく、平均貫通孔径が0.001～0.2μmであるのが好ましい。膜厚は、用途に応じて適宜選択しうるが、1～50μmであるのが好ましく、特に2～40μmであるのが好ましい。

【0025】〔3〕製造方法

以上説明した本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法について説明する。まず、重量平均分子量が 7×10^5 以上の成分を1重量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が10～300のポリオレフィン組成物を加熱溶融する。溶融温度は、使用するポリオレフィンの種類によって異なるが、一般にポリオレフィンの融点+10℃～+120℃が好ましい。例えば、ポリエチレンの場合は+130℃～+260℃、特に+140℃～+240℃であるのが好ましく、ポリプロピレンの場合は+180℃～+290℃、特に+180℃～+270℃であるのが好ましい。

【0026】次にこのポリオレフィン組成物の加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ここでは、長方形の口金形状をしたシートダイスを用いるのが好ましい。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常0.1～5mmであり、押出し成形時には140～250℃に加熱される。この際押し出し速度は、通常20～30cm/分乃至2～3m/分である。

【0027】このようにしてダイスから押し出した溶液を、冷却してゲル状物に成形する。冷却は少なくともゲル化温度以下まで行う。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。なおダイスから押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に、1～10好ましくは1～5の引取比で引き取っても良い。引取比が10以上になるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

【0028】次にこのゲル状のポリオレフィンシートを延伸するが、このとき、得られるポリオレフィン微多孔膜の配向度を膜厚方向に変化させるために、図1に例示するような加熱炉を使用する。加熱炉は、予熱炉1と、延伸炉2と、固定炉3とからなり、各炉の上下にはエア吹き出し口4が設けられ、側部にはエア吸入口(図示せず)が設けられている。ポリオレフィンシート5は、予熱炉1、延伸炉2及び固定炉3の中を順次通過し、各炉における加熱エアによって温度制御されるとともに、延伸炉2の中で延伸される。加熱エアは、吹き出し口4から吹き出され、ポリオレフィンシート5に当たった後、吸引口から吸引され、再度吹き出し口4に戻る。

【0029】前述したとおり、本発明のポリオレフィン微多孔膜には種々の形態があるが、まず、両面部分の配

向度が小さく、内部の配向度が大きいポリオレフィン微多孔膜(a)を製造する方法を説明する。

【0030】上記ゲル状のポリオレフィンシート5を予熱炉1に導入し、上下からの加熱エアによって均一に予備加熱する。この温度としては、ポリオレフィンの融点-40℃～融点-10℃が好ましく、特に融点-30℃～融点-10℃が好ましい。次いで、ポリオレフィンシート5を延伸炉2に導入し、上下からの加熱エアによって、予備加熱より高温・短時間で加熱しながら、延伸する。この温度としては、ポリオレフィンの融点-20℃～融点+10℃が好ましく、特に融点-15℃～融点+10℃が好ましい。この高温加熱は、ポリオレフィンシート5の温度が膜厚方向に均一にならないように、短時間で行う必要がある。

【0031】延伸は、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって行う。二軸延伸が好ましく、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時二軸延伸が好ましい。延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、1軸方向で少なくとも2倍以上、好ましくは3～30倍、面倍率で10倍以上、好ましくは15～400倍である。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じる。

【0032】この方法においては、予備加熱によってポリオレフィンシート5を比較的低い温度にしておき、延伸炉2での加熱を高温・短時間で行って延伸するため、ポリオレフィン組成物の内部は低い温度のまま配向度が大きく、一方表面部分は高温となって配向度が小さくなる。ポリオレフィンシート5を延伸したら、固定炉3に導入し、上下からの加熱エアによって延伸した状態に固定する。

【0033】また、両面部分の配向度が大きく、内部の配向度が小さいポリオレフィン微多孔膜(b)は、予備加熱によってポリオレフィンシート5を高温にしておき、延伸炉2での加熱を低温・短時間で行う以外、(a)を製造する方法と同様にして製造することができる。この場合、予熱温度としてはポリオレフィンの融点-20℃～融点+10℃が好ましく、特に融点-15℃～融点+10℃が好ましい。また、延伸温度としては、ポリオレフィンの融点-40℃～融点-10℃が好ましく、特に融点-30℃～融点-10℃が好ましい。この方法によれば、ポリオレフィン組成物の内部は高い温度のまま配向度が小さくなり、一方表面部分は低温となって配向度が大きくなる。

【0034】次に、片面部分の配向度が大きく、その反対側の配向度が減少しているポリオレフィン微多孔膜(c)を製造する方法を説明する。

【0035】ゲル状のポリオレフィンシート5を予熱炉1に導入し、(a)を製造する方法と同様に予備加熱する。次いで、ポリオレフィンシート5を延伸炉2に導入

(5)

し、上又下のいずれか一方からの加熱エアによって加熱しながら、延伸する。あるいは、(b) を製造する方法と同様に予備加熱した後、延伸炉 2 に導入し、上又下のいずれか一方からの加熱エアによって加熱しながら、延伸する。この場合の加熱エアの温度としては、ポリオレフィンの融点-20℃～融点+10℃が好ましく、特に融点-15℃～融点+10℃が好ましい。

【0036】この方法においては、予備加熱によってポリオレフィンシート 5 を比較的低い（又は高い）温度にしておき、延伸炉 2 で高温（又は低温）の加熱エアを片面のみに短時間吹き付けて延伸するため、延伸炉 2 で加熱エアが吹き付けられない側の配向度は小さく（又は大きく）、吹き付けられる側の配向度は大きく（又は小さく）なる。

【0037】この方法によって、片面部分の配向度が大きく、その反対側の配向度が減少しているポリオレフィン微多孔膜(c) が得られるが、予熱炉 1 での加熱エアを、延伸炉 2 と同様に上又は下のいずれか一方からポリオレフィンシート 5 に吹き付けても得ることができる。

【0038】上記各種のゲル状ポリオレフィンシートの延伸態様において、ポリオレフィンシート 5 の予備加熱温度及び延伸温度は、ポリオレフィンの融点-40～融点+10℃が好ましく、特に融点-30～融点+10℃が好ましい。加熱エアの風速は 1～50m/秒が好ましく、特に 5～25m/秒が好ましい。また、加熱時間は 1～360 秒が好ましく、特に 5～180 秒が好ましい。固定炉 3 におけるポリオレフィン延伸シートの固定温度は、ポリオレフィンの融点～融点-30℃が好ましく、特に融点～融点-20℃が好ましい。また、その加熱時間は 1～360 秒が好ましく、特に 10～360 ℃が好ましい。

【0039】以上説明した各種のゲル状ポリオレフィンシートの延伸態様は、上記各条件を適宜選択し組み合わせて実施することができる。例えば、各種態様の膜厚方向の温度分布は、予熱炉及び延伸炉の温度の高低に限らず、加熱エアの風速の大小あるいは加熱時間の長短によっても調整することができる。

【0040】以上、図 1 に示す加熱炉を使用して本発明のポリオレフィン微多孔膜を製造する方法を説明したが、本発明はこれに限定されることなく、本発明の思想を逸脱しない限り、種々の変更を施すことができる。例えば、予熱炉 1 を設けることなく、冷却したゲル状のポリオレフィンシート 5 を直ちに延伸炉 2 に導入し、高温・短時間で片面のみ又は両面を加熱して、延伸してもよい。また、加熱エアを用いないで、遠赤外線による加熱によってポリオレフィンゲル状シートに膜厚方向の温度分布を生じさせてもよい。さらに、遠赤外線と加熱エアとを組み合わせる方法であってもよい。

【0041】

【作用】本発明においては、超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い（重量平均分子量/数平均分子量が大

きい）ポリオレフィン組成物からなるゲル状シートを、膜厚方向に温度分布が生じるように加熱・延伸してポリオレフィン微多孔膜を製造している。このようにして得られる微多孔膜は膜厚方向に配向度が変化しており、破断強度のみならず、突刺強度にも優れている。

【0042】このような効果が得られる理由については、必ずしも明らかではないが、温度分布を有するシートを延伸することで、低温部では配向度が高く、高温部では多孔性に富む構造となっていると予想され、良好な透気性を保ちながら強度、特に突刺強度を改善できると考えられる。

【0043】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例における試験方法はつきの通りである。

(1) 重量平均分子量及び分子量分布：ウォーターズ(株) 製のGPC 装置を用い、カラムに東ソー(株) 製GMH-6、溶媒に0-ジクロルベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0 ml/ 分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定。

(2) フィルムの厚さ：断面を走査型電子顕微鏡により測定。

(3) 透気度：JIS P8117 に準拠して測定。100 ミリリットルの空気が9.7 mmHg の加圧で、膜面積6.45cm² を通過するのに要する秒数（ガーレイ秒）。

(4) 引張強度：ASTM D882 に準拠して測定。

(5) 引張伸度：ASTM D882 に準拠して測定。

(6) 突刺強度：針先0.5 Rmm、1 mmφの針で、固定した微多孔膜（測定面積1 cm² ）を突刺して、穴が開いた時の荷重で示した。

(7) 突刺伸度：針先0.5 Rmm、1 mmφの針で、固定した微多孔膜（測定面積1 cm² ）を突刺して、穴が開くまでに伸びた長さで示した。

(8) 複屈折率：ポリオレフィン微多孔膜のサンプルの表面に、粘着性の高いテープを付けて引き剥がすことによって、膜厚方向3層分のサンプルを得た。得られたサンプルにシリコンオイルを均一にしみ込ませた後、傾斜式自動複屈折計 (KOBRA-21AD、KSシステムズ(株) 社製) により測定した。

【0044】実施例 1～3

重量平均分子量 (M_w) が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 2 重量部と、重量平均分子量 (M_w) が 6.8×10^5 のポリエチレン (PE) 8 重量部とを混合したM_w/M_n=16.8の原料樹脂と、流動パラフィン (64cst/40℃) 90重量部とを混合し、ポリエチレン組成物の混合液を調製した。次にこの混合液100重量部に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール（「BHT」、住友化学工業(株) 製) 0.125重量部と、テトラキス [メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート] メタン（「イルガノックス1010」、チバガイギー製) 0.25 重量部とを酸化防止剤として加えて混合し

(6)

た。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して、攪拌しながら10°C/hrで徐々に昇温し、均一な溶液を得た。

【0045】この溶液を直径45mmの押出機により、Tダイから200°Cで押し出し、5°Cの冷却ロールで引取ながらゲル状シートを成形した。このゲル状シートを、図1に示すような加熱炉に導入し、延伸速度0.5m/分で7×7倍に同時二軸延伸を行った。予熱炉、延伸炉及び固定炉における加熱工アの温度及び風速、及び加熱時間を表1に示す。

【0046】得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して、残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥させてポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、引張強度、引張伸度、突刺強度

及び突刺伸度の測定を行った。結果をあわせて表1に示す。

【0047】実施例4

実施例3において、予熱風を片側表面のみに当て、その他は同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。同様にして測定した結果を表1に示す。

【0048】比較例1

ゲル状シートを均一な温度にして延伸する以外は、実施例1~9と同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。延伸条件、及び得られたポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、引張強度、引張伸度、突刺強度及び突刺伸度を測定した結果を表1に示す。

【0049】

	表1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
予熱炉						
温度 (°C)	110	119	115	115	115	
風速 (m/秒)	20	20	15	20	20	
時間 (秒)	60	60	60	60	60	
延伸炉						
温度 (°C)	117	115	115	115	115	
風速 (m/秒)	20	20	20	20	20	
時間 (秒)	60	60	60	60	60	
固定炉						
温度 (°C)	110	110	110	110	100	
風速 (m/秒)	20	20	20	20	20	
時間 (秒)	60	60	60	60	60	
膜厚 (μm)	25	25	25	25	25	
複屈折率 (Δn)						
表層	0.0006	0.0010	0.0007	0.0007*	0.0010	
コア層	0.0012	0.0007	0.0012	0.0011**	0.0010	
最大値-最小値	0.0006	0.0003	0.0005	0.0004	0	
透気度 (sec/100ml)	520	625	660	700	600	
引張強度 (kg/cm ²)						
MD	1050	1150	1100	900	950	
TD	800	880	850	700	700	
引張伸度 (%)						
MD	200	180	200	220	200	
TD	400	400	400	420	400	
突刺強度 (g)	520	540	600	580	400	
突刺伸度 (mm)	2.3	2.2	2.4	2.3	2.2	

注) * : 高温層

** : 低温層

【0050】表1から明らかなように、実施例1乃至4のポリエチレン微多孔膜は、従来法により製膜した比較例1のポリエチレン微多孔膜と比べて引張強度及び突刺強度に優れている。

【0051】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、

超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い（重量平均分子量/数平均分子量が大きい）ポリオレフィン組成物からなるゲル状シートを膜厚方向に温度分布が生じるよう加熱して延伸しているので、得られる微多孔膜は、膜厚方向に配向度が変化しており、破断強度のみならず、突刺強度にも優れている。

【0052】このような本発明の方法によるポリオレフィン微多孔膜は、リチウム電池などの電池用セパレータ

(7)

一、電解コンデンサー用隔膜、超精密filtration膜、限外filtration膜、各種フィルター、透湿防水衣料用多孔質膜等の各種用途に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリオレフィン微多孔膜を製造するとのできる加熱炉を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 . . . 予熱炉
- 2 . . . 延伸炉
- 3 . . . 固定炉
- 4 . . . エア吹き出し口
- 5 . . . ポリオレフィン組成物

【図1】

